

61

Int. Cl.:

C 01 b, 33/08

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

62

Deutsche Kl.:

12 i, 33/08

10

11

# Offenlegungsschrift 2161 641

21

Aktenzeichen: P 21 61 641.1-41

22

Anmeldetag: 11. Dezember 1971

43

Offenlegungstag: 28. Juni 1973

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung metallfreier Chlorsilane bei der Chlorierung oder Hydrochlorierung von Ferrosilicium

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,  
6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Keller, Rudolf, Dipl.-Chem. Dr., 6904 Ziegelshausen;  
Klebe, Hans, Dipl.-Chem. Dr.; Vollbrecht, Heinz-Rüdiger, Dr.,  
7888 Rheinfelden

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 161 641

**Verfahren zur Herstellung metallfreier Chlorsilane bei der Chlorierung oder Hydrochlorierung von Ferrosilicium.**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von eisen-, aluminium-, und titanfreiem Siliciumtetrachlorid bzw. einem Gemisch von Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform, sowie gegebenenfalls Dichlorsilan, im folgenden kurz Chlorsilane genannt, bei der kontinuierlichen Umsetzung von stückigem Ferrosilicium mit Chlor bzw. Chlorwasserstoff in einem geschlossenen Reaktor, welcher in seinem unteren Teil ein Auflager für das Ferrosilicium sowie die Halogenierungsmittelzufuhr und an seinem oberen Teil eine Ferrosiliciumzufuhr und Reaktionsgasentnahme aufweist.

Handelsübliches Ferrosilicium enthält normalerweise neben 89 bis 91 Gew.-% Silicium und 6 bis 7 Gew.-% Eisen noch 2 bis 3 Gew.-% Aluminium und bis zu ca. 0,03 Gew.-% Titan. Bei seiner Chlorierung mit Chlor oder Chlorwasserstoff entstehen daher neben  $\text{SiCl}_4$  bzw. einem  $\text{SiCl}_4/\text{SiHCl}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch flüchtige Chloride der genannten Metalle, welche im Verfahren stören und das Endprodukt verunreinigen.

Ein bisher übliches Verfahren zur Herstellung von entsprechenden Halogensilanen sah vor, das Eisenchlorid durch Kühlung des Reaktionsgases in einem dem Reaktor nachgeschalteten Wärmeaustauscher als Feststoff auszusublimieren und in Zyklonen abzuscheiden. Das aus den Zyklonen austretende gasförmige Reaktionsprodukt wurde dann zur Abtrennung des enthaltenen Aluminiumchlorids in Form der Komplexverbindung  $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$  über einen mit  $\text{NaCl}$  beschickten Reaktionsturm geführt.

Diese Arbeitsweise führte zu befriedigenden Ergebnissen, sofern die Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsgases mittlere Werte nicht überstieg, und die Flugstaubabscheidung in den

309826/0443

Zyklonen einwandfrei funktionierte. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zeigte es sich jedoch, daß Wärmeaustauscher und Salzturm überdimensioniert werden mußten um die Entfernung von Eisenchlorid und Aluminiumchlorid zu verbessern. Eine weitere Schwierigkeit lag darin, daß es bei dieser Verfahrensführung unvermeidlich war, daß bei längerem Betrieb des Salzturmes die Oberfläche des Kochsalzes durch aus dem Reaktor mitgerissene Feststoffpartikel, vorzugsweise Ferrosilicium und Eisenchlorid, belegt wurde, wodurch sich die Reaktivität gegenüber Aluminiumchlorid verschlechterte. Als Folge davon traten in den dem Salzturm nachgeschalteten Apparaturteilen häufig Verstopfungen durch Aussublimieren des Aluminiumchlorids auf, welche den Betrieb der Anlage empfindlich störten. Ferner mußte das gegenüber Aluminiumchlorid in etwa zehnfach kleinerer Menge im Reaktionsgas enthaltene  $TiCl_4$  durch fraktionierte Destillation des gesamten im Verfahren gewonnenen Chlorsilans abgetrennt werden.

Schließlich ist versucht worden, das Entweichen von sublimierbaren Eisensalzen aus dem Reaktor dadurch zu verzögern, daß man die üblicherweise um  $700^{\circ}C$  liegende Gasaustrittstemperatur des Reaktors absenkte, indem man dem in den Reaktor einströmenden Chlorierungsmittel gasförmiges, aus dem Verfahren stammendes Chlorsilan/Wasserstoff-Gemisch zumischte. Die zur Erzielung einer ausreichenden Temperaturabsenkung erforderliche Rückgasmenge mußte indessen einen erheblichen Teil des im Verfahren erzeugten Chlorsilans betragen, was, abgesehen von erheblicher Störanfälligkeit, zu noch größerer Dimensionierung der einzelnen Apparate führte.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Chlorsilanen  $SiCl_4$ ,  $SiHCl_3$  und  $SiH_2Cl_2$  durch Chlorierung oder Hydrochlorierung von Ferrosilicium zu schaffen, bei dem sich die Abtrennung von Eisen-, Aluminium- und Titanchlorid aus den gebildeten Halogensilanen weitgehend vollständig erreichen läßt.

309826/0443

Diese Aufgabe wird gemäß der Erfindung dadurch gelöst, daß man bei der kontinuierlichen Umsetzung von stückigem Ferrosilicium mit Chlor bzw. Chlorwasserstoff in einem geschlossenen Reaktor, welcher in seinem unteren Teil ein Auflager für das Ferrosilicium sowie die Halogenierungsmittelzufuhr und an seinem oberen Teil eine Ferrosiliciumzufuhr und Reaktionsgasentnahme aufweist, die Temperatur im Kopfraum des Reaktors durch Einsprühen von flüssigem Chlorsilan unter der Sublimationstemperatur von Eisenchlorid hält und das Reaktionsgas gegebenenfalls über Zyklone einem mit flüssigem Chlorsilan beaufschlagten Wäscher zuführt, das aus diesem austretende Gemisch von Gas, Flüssigkeit und Feststoff unmittelbar in einen mit flüssigem Chlorsilan beschickten Abscheider für Flüssigkeit und Feststoff einleitet, das abgetrennte Gas durch eine mit Reinchlorsilan beaufschlagte Waschkolonne führt und anschließend reines Chlorsilan auskondensiert.

Durch Beimischen von dampfförmigem, überhitzten Chlorsilandampf zum Halogenierungsmittel vor Eintritt in den Reaktor wird durch dessen Kühlwirkung ein Schutz des Auflagers für Ferrosilicium bewirkt. Außerdem treten bei adiabatischem Betrieb des Reaktors keine Verschmelzungen des Ferrosiliciums auf.

Durch Einspritzen von flüssigem Reaktionsprodukt in den Kopfraum des Reaktors (Quenchen) wird also die Temperatur in der Gasphase unterhalb  $672^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $400 - 500^{\circ}\text{C}$ , gehalten. Dadurch wird erreicht, daß das Eisenchlorid in fester, abscheidbarer Form dem Reaktionsgas beigemischt ist und z.B. in nachgeschalteten Zentrifugalseparatoren abgetrennt werden kann.

Am besten wird für die beiden erwähnten Kühlzwecke rückgeführtes Chlorsilan, vorzugsweise bereits gereinigtes Chlorsilan, benutzt.

Aluminiumchlorid und Titan-tetrachlorid werden neben geringen Mengen Eisenchlorid und FeSi- bzw. Asche-Flugstaub in dem mit flüssigem Halogensilan beaufschlagten Wäscher durch Abkühlung des Gasgemisches auf ca. 56°C auskondensiert. Eine besonders wirksame Auswaschung der beiden störenden Verunreinigungen wird erzielt, wenn man als Wäscher einen Venturiwäscher verwendet, der mit flüssigem Chlorsilan gespeist wird. Der Venturiwäscher steht zweckmäßig unmittelbar mit dem Abscheider für Flüssigkeit und Feststoff in Verbindung.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, als Abscheider ein Gefäß zu wählen, welches neben einem konischen Sumpf ein seitlich angeordnetes und etwa in halber Höhe endendes Tauchrohr aufweist, welches mit seiner oberen Oeffnung mit dem Austritt des Venturiwäschers verbunden ist und unterhalb genannter Oeffnung einen Gausaustritt aufweist. Vorzugsweise stellt man im Abscheider das flüssige Chlorsilan auf ein unterhalb des Gasabtrennbereichs liegendes konstantes Niveau ein. Dies bedeutet, daß der Chlorsilanspiegel unterhalb genannter Austrittsöffnung aber oberhalb der unteren Mündung des Tauchrohres gehalten wird, indem man dem Venturiwäscher flüssiges Chlorsilan aus dem Abscheider, vorzugsweise dem Abscheidersumpf, aufgibt und damit das zum Waschen verwendete flüssige Chlorsilan rezykliert.

Der mit dem Gasaustritt des Tauchrohres in Verbindung stehende Kopfteil des Abscheiders steht mit einer Waschkolonne in Verbindung, durch welche rückgeführtes Reinchlorsilan im Gegenstrom geführt werden kann. Während also der Hauptanteil von Aluminiumchlorid und Titan-tetrachlorid im Abscheider in fester bzw. flüssiger Form niedergeschlagen wird und sich  $\text{AlCl}_3$  als Feststoff im Abscheidersumpf ansammelt, erfolgt in der Waschkolonne eine Feinreinigung des gasförmigen Chlorsilanprodukts, hauptsächlich von Titan(IV)-chlorid. Das gereinigte Chlorsilan wird sodann durch eine Kühlerkette geführt und kondensiert. Die Kondensation von  $\text{SiCl}_4$ , bzw.  $\text{SiCl}_4/\text{SiHCl}_3/\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch erfolgt zweckmäßig

in drei Stufen, nämlich bei 25°C, -20°C und -70°C. Bei der Umsetzung von Ferrosilicium mit Chlorwasserstoff als Nebenprodukt entstehender Wasserstoff wird am Ende der Kühlerkette abgezogen und kann nach einer Wäsche mit Wasser und eine anschließende Wäsche mit Natronlauge verwertet werden. Das kondensierte Reaktionsprodukt wird sodann in einer Pumpenvorlage gesammelt. Diese steht gegebenenfalls über eine Leitung mit einer im Kopfraum des Reaktors angeordneten Sprühdüse in Verbindung. Falls eine Rückführung von Chlorsilandampf in den Reaktor beabsichtigt ist, führt man Chlorsilan aus der Pumpenvorlage zu einer Verdampfungseinrichtung, welche das erforderliche "Rückgas" erzeugt.

Der im Abscheider sedimentierte Schlamm enthält neben Aluminiumchlorid, Eisenchlorid und FeSi-Staub Chlorsilan mit darin gelöstem Titan(IV)-chlorid. Nach einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens zieht man zeitweilig aus dem Sumpf des Abscheiders das Sediment ab, treibt darin enthaltenes Chlorsilan und Titan(IV)-chlorid über einen mit Alkalihalogenid gefüllten, vorzugsweise auf wenigstens 180°C geheizten Turm aus und trennt das Flüchtige, gegebenenfalls nach Kondensation, anschließend auf destillativem Wege.

Der erhaltene Destillationsrückstand wird dann zur Hydrolyse mit Wasserdampf behandelt und der freigesetzte Chlorwasserstoff in einer mit Wasser berieselten Absorptionskolonne in Salzsäure überführt. Der Hydrolyserückstand kann nach Eindampfen zur Trockne ausgetragen werden.

Nach einer großtechnisch anwendbaren Verfahrensvariante trägt man das Sediment aus dem Abscheidersumpf in einen beheizbaren, mit Sedimenteintrag, Dampfzufuhr und Gas- bzw. Brüdenabzug versehenen, je nach Drehsinn umwälzenden oder auswerfenden Schaufeltrockner ein, treibt dann unter Umwälzen Chlorsilan und Titan(IV)-chlorid über den Alkalihalogenidturm aus, schließt hierauf die Wasserdampfbehandlung unter Salzsäureerzeugung an und wirft schließlich den trockenen Hydrolyserückstand durch Reversieren der Schaufeltrocknerwelle wieder aus.

309826/0443

Die vorstehend erläuterten Verfahrensmaßnahmen ergeben zusammengezogen ein kontinuierliches Verbundverfahren mit Einspeisung von Ferrosilicium und Chlorwasserstoff oder Chlor sowie Ausspeisung von Reinchlorsilan, Wasserstoff (bei HCl als Chlorierungsmittel), Titan(IV)-chlorid, Salzsäure und vorwiegend Aluminium-, Eisen- und Siliciumverbindungen enthaltendem Feststoff.

Im Rahmen der Erfindung kommt folgenden Maßnahmen eine wesentliche und selbstständige Bedeutung zu:

1. Dem Einsprühen von rückgeführtem Chlorsilan in den Kopfraum des Reaktors.
2. Der Verwendung einer Wäscher/Abscheider-Anordnung zur Abscheidung von Eisenchlorid, Aluminiumchlorid, Titan(tetrachlorid) und FeSi- bzw. Asche-Flugstaub aus dem Reaktionsgas.
3. Der Behandlung des Destillationsrückstands des Sediments aus dem Abscheider mit Wasserdampf nach vorangegangenem Abtreiben von Chlorsilan und Titan(IV)-chlorid über einen Alkali-halogenid-turm und die dafür vorgesehenen apparativen Maßnahmen.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels für eine bevorzugte Durchführung des gesamten Verfahrens in Verbindung mit dem anliegenden Verfahrenschema näher erläutert.

#### Beispiel 1

In den mit ca. 3 to stückigem Ferrosilicium (90% Si) beschickten Reaktor (1) werden 200 Nm<sup>3</sup>/h Chlorwasserstoff und 300 kg/h Chlorsilandampf eingeleitet.

Durch die Zumischung von auf ca. 180°C überhitztem dampfförmigen Chlorsilan-Gemisch zu dem Reaktanten Chlorwasserstoff werden die durch die hohen Reaktionstemperaturen (um 1300°C) bedingten Versinterungen des FeSi-Bettes vermieden, was den kontinuierlichen Betrieb des Reaktors (1) ermöglicht. Ein periodisches Entschlacken des Reaktors (1) kann dadurch

entfallen. Chlorierungsrückstände werden kontinuierlich durch ein als Rüttelrost ausgebildetes Auflager für FeSi ausgetragen. Der Gasstrom passiert eine ca. 1,50 m hohe, ständig auf annähernd gleichem Niveau gehaltene Ferrosilicium-Schüttung und reagiert dabei zu einem Chlorsilangemisch. Zum Abführen des Wärmeinhalts des aus der FeSi-Schüttung austretenden Reaktionsgases und zum Aussublimieren von dampfförmigem Eisenchlorid werden in den Kopfteil des Reaktors bei (2) ca. 1.200 kg/h flüssiges, rückgeführtes Reinchlorsilangemisch eingespritzt. Unter Ausnutzung der Verdampfungs- und Ueberhitzungswärme der Quenchflüssigkeit kühlt sich dabei das Reaktionsgas auf ca. 280°C ab; es liegt damit weit unter der Sublimationstemperatur von Eisenchlorid.

Der Gasstrom aus dem Reaktor, der sich im wesentlichen aus Kühlgas, Siliciumtetrachlorid, Trichlorsilan und Spuren Dichlorsilan, Wasserstoff und Aluminiumchlorid, Titan-tetrachlorid, Eisenchlorid zusammensetzt, passiert zur Abscheidung des Flugstaubes sowie des größten Teiles des Eisenchlorids den Zyklon (3). Dabei werden ca. 8 kg/h Flugstaub abgeschieden. Die Abscheidung des Flugstaubes im Zyklon (3) ist insofern von Vorteil, als dadurch der Feststoffanfall im Feststoffabscheider (5) reduziert wird und die Schlammaufarbeitung (14, 15, 16) entlastet wird.

Zur weiteren Reinigung des gasförmigen Reaktionsproduktes wird das ca. 250°C heiße Gasgemisch einem Venturiwäscher (4) zugeführt, welcher mit ca. 10 m³/h umlaufendem, vom Feststoff geklärten Siliciumtetrachlorid aus dem Feststoffabscheider (5) beaufschlagt wird. In dem Venturiwäscher (4) wird das Gasgemisch größtenteils durch teilweise Verdampfung des umlaufenden flüssigen Siliciumtetrachlorids auf 53°C abgekühlt. Dabei wird das gesamte Aluminiumchlorid kondensiert und ebenso wie noch vorhandene Spuren von Eisenchlorid mit überschüssiger Umlaufflüssigkeit in den Feststoffabscheider (5) niedergewaschen. Titan-tetrachlorid wird aufgrund der Abkühlung



im Venturiwäscher (4) gleichzeitig kondensiert und mit der Umlaufflüssigkeit vermischt. Das Gasgemisch, das aus dem oberhalb des Spiegels der Umlaufflüssigkeit mit einer Gasaustrittsöffnung versehenen Trennrohr (6) des Feststoffabscheiders (5) austritt, durchläuft zur Feinreinigung von Titan-tetrachlorid vor der Kondensation (8,9,10) noch eine mit Raschigringen gefüllte Waschkolonne (7).

Dabei wird auf die Waschkolonne so viel rückgeführtes, gereinigtes Chlorsilan-Gemisch als Waschflüssigkeit aufgegeben, wie bei der Gaswäsche an Siliciumtetrachlorid im Venturiwäscher (4) verdampft und bei dem im folgenden behandelten periodischen Schlammabzug aus dem Feststoffabscheider (5) entnommen wird. Der Feststoffabscheider (5) wird also auf konstant gehaltenem Flüssigkeitsniveau gefahren. Die Arbeitsweise nach diesem Verfahren bietet gegenüber konventionellen Verfahren den Vorteil, daß eine Destillation des gesamten, in der Reaktion entstandenen Chlorsilans zur Erzielung des gewünschten Reinheitsgrades nicht erforderlich ist. Lediglich der auf die Gesamtproduktion bezogene, geringe Siliciumtetrachloridgehalt des Schlammes aus dem Feststoffabscheider muß destillativ aufgearbeitet werden.

Das von den unerwünschten Metallverbindungen gereinigte Chlorsilan wird in den Kondensatoren (8, 9, 10) bei Temperaturen zwischen  $+20^{\circ}\text{C}$  und  $-50^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Der aus den Kondensatoren austretende Wasserstoff ( $100 \text{ Nm}^3/\text{h}$ ) wird einer Wasserwäsche (11) zugeführt und kann nach der Trocknung anderweitig weiterverwendet werden.

Das Kondensat aus den Kondensatoren (8, 9, 10) läuft zunächst der Pumpvorlage (12) zu. Von hier aus wird ein Teil des Kondensats zu den Kühl- und Waschzwecken (Position 2, 17 und 7) in die Anlage zurückgegeben, während das produzierte Reinchlorsilan ( $345 \text{ kg/h}$  Siliciumtetrachlorid/Trichlorsilan-Gemisch) mit geringem Gehalt an Dichlorsilan (Analyse:  $83\% \text{ SiCl}_4$ ,  $16,8\% \text{ SiHCl}_3$  und  $0,2\% \text{ SiH}_2\text{Cl}_2$ ) durch einen Ueberlauf dem Lagertank (13) zuläuft.

In dem Feststoffabscheider (5) sedimentieren die Feststoffe Aluminiumchlorid, Eisenchlorid sowie FeSi-Staub und Asche im Konus des Abscheiders. Von hier werden ca. 25 l/h Feststoff/Flüssigkeitsgemisch (letzteres besteht aus  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{TiCl}_4$ ) periodisch in den Schaufeltrockner (14) abgezogen und ca 20 l/h des Gemisches aus Siliciumtetrachlorid und Titan-tetrachlorid vom Feststoff abgetrieben. Dabei passiert der Siliciumtetrachlorid/Titan-tetrachlorid-Gasstrom einen mit Natriumchlorid gefüllten und beheizten Turm (15) zur Abscheidung von dem Gasstrom mitgeführten Aluminiumchlorids in Form der Komplexverbindung Natriumaluminiumchlorid,  $\text{Na} [\text{AlCl}_4]$ . Das abgetriebene Siliciumtetrachlorid/Titan-tetrachlorid-Gemisch wird kondensiert und einer fraktionierten Destillation in der Kolonne 16 unterworfen. Dabei wird das Silicium-tetrachlorid über Kopf abgetrieben und das Titan-tetrachlorid aus dem Sumpf abgezogen.

Unter Beibehaltung des Drehsinnes des Schaufeltrockners (14) wird nach erfolgter Trocknung des Feststoffs zur Hydrolyse Wasserdampf in den Schaufeltrockner eingeblasen. Der freigesetzte Chlorwasserstoff wird mit Wasser absorbiert und in den Prozeß zurückgeführt (nicht gezeigt). Nach erfolgter Hydrolyse und Trocknung wird das Hydrolyseprodukt durch Reversieren der Drehrichtung des Schaufeltrockners (14) ausgeworfen.

Patentansprüche.

1. Verfahren zur Herstellung von eisen-, aluminium- und titanfreiem Siliciumtetrachlorid bzw. einem Gemisch von Siliciumtetrachlorid und Silicochloroform sowie gegebenenfalls Dichlorsilan bei der kontinuierlichen Umsetzung von stückigem Ferrosilicium mit Chlor bzw. Chlorwasserstoff in einem geschlossenen Reaktor, welcher in seinem unteren Teil ein Auflager für das Ferrosilicium sowie die Halogenierungsmittelzufuhr und an seinem oberen Teil eine Ferrosiliciumzufuhr und Reaktionsgasentnahme aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur im Kopfraum des Reaktors durch Einsprühen von flüssigem Chlorsilan unter der Sublimationstemperatur von Eisenchlorid hält und das Reaktionsgas, gegebenenfalls über Zyklone, einem mit flüssigen Chlorsilan beaufschlagten Wäscher zuführt, das aus diesem austretende Gemisch von Gas, Flüssigkeit und Feststoff unmittelbar in einen mit flüssigem Chlorsilan beschickten Abscheider für Flüssigkeit und Feststoff einleitet, das abgetrennte Gas durch eine mit Reinchlorsilan beaufschlagte Waschkolonne führt und anschließend reines Chlorsilan auskondensiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Kopfraum des Reaktors rückgeführtes Chlorsilan, vorzugsweise Reinchlorsilan, einsprüht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Wäscher einen Venturiwäscher verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Abscheider das flüssige Chlorsilan auf ein unterhalb des Gasabtrennbereichs liegendes konstantes Niveau einstellt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man dem Venturiwäscher flüssiges Chlorsilan aus dem Abscheider aufgibt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Waschkolonne mit rückgeführtem Reinchlorsilan beaufschlagt wird.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man zeitweilig aus dem Sumpf des Abscheiders das Sediment abzieht, darin enthaltenes Chlorsilan und Titan(IV)-chlorid über mit einem Alkalihalogenid gefüllten, vorzugsweise auf wenigstens 180°C geheizten Turm austreibt und das Flüchtige, gegebenenfalls nach Kondensation, anschließend destillativ trennt.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man den Destillationsrückstand mittels Wasserdampf behandelt und den freigesetzten Chlorwasserstoff in einer mit Wasser berieselten Absorptionskolonne in Salzsäure überführt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man den Hydrolysenrückstand nach Eindampfen zur Trockne austrägt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Sediment aus dem Abscheidersumpf in einen beheizbaren, mit Sedimenteintrag, Dampfzufuhr und Gas- bzw. Brüdenabzug versehenen, je nach Drehsinn umwälzenden oder auswerfenden Schaufeltrockner einträgt, dann unter Umwälzen Chlorsilan und Titan(IV)-chlorid über den Alkalihalogenidurm austreibt, hierauf die Wasserdampfbehandlung unter Salzsäurerzeugung anschließt und schließlich den trockenen Hydrolyserückstand durch Reversieren der Schaufeltrocknerwelle wieder auswirft.

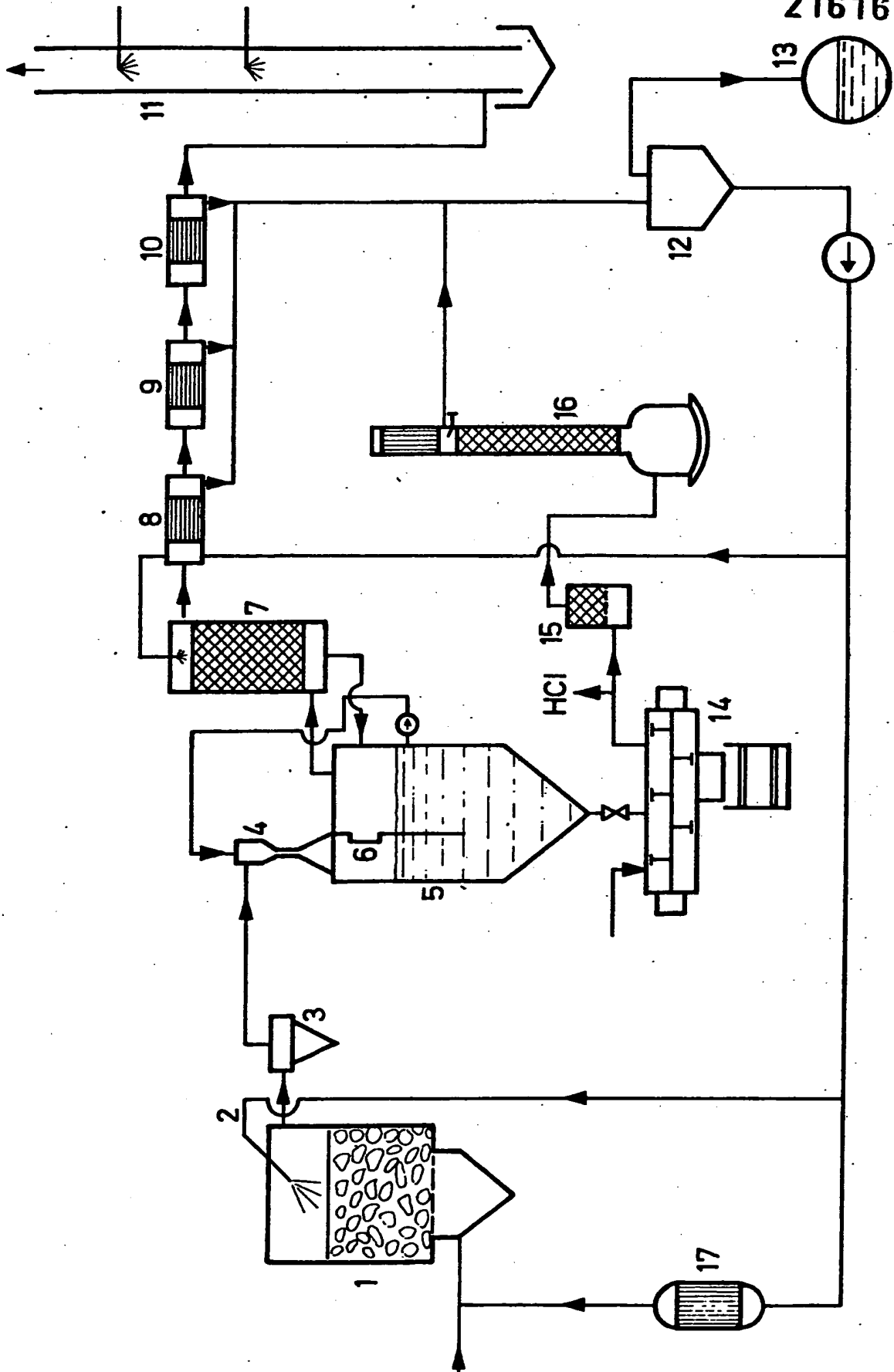
11. Verfahren nach den vorstehenden Ansprüchen gekennzeichnet durch Verknüpfung der beschriebenen Maßnahmen zu einem kontinuierlichen Verbundverfahren mit Einspeisung von Ferrosilicium und Chlorwasserstoff oder Chlor sowie Ausspeisung von Reinchlorsilan, Wasserstoff (bei HCl als Chlorierungsmittel), Titan (IV)-chlorid, Salzsäure und vorwiegend Aluminium-, Eisen- und Siliciumverbindungen enthaltendem Feststoff.

1232 VA  
PL/Dr.Kr.-IS  
9.12. 1971

309826/0443

- 13 -

2161641



309826/0443

ORIGINAL INSPECTED

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**